

实用精细化学品丛书

国家教学团队建设成果

总主编 强亮生

水处理剂

——配方·制备·应用

张立珠 赵雷 主编

◎ 本书从实际应用角度出发，重点介绍了各种水处理剂，如絮凝剂、阻垢剂、缓蚀剂、杀菌除藻剂、吸附剂和清洗剂的配方组成、制备方法以及应用。不但对传统水处理剂的制备方法及应用进行系统介绍，而且增加了近年来出现的新型水处理剂。

◎ 本书可作为广大环境、化学、化工工作者从事水处理工作的重要参考书，亦可作为相关专业学生的教材或教学参考书。



化学工业出版社

实用精细化学品丛书

国家教学团队建设成果 总主编 强亮生

水处理剂

——配方·制备·应用



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从实际应用角度出发,重点介绍了各种水处理剂,如絮凝剂、阻垢剂、缓蚀剂、杀菌除藻剂、吸附剂和清洗剂的配方组成、制备方法以及应用。不但对传统水处理剂的制备方法及应用进行系统介绍,而且增加了近年来出现的新型水处理剂。

本书可作为广大环境、化学、化工工作者从事水处理工作的重要参考书,亦可作为相关专业学生的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

水处理剂——配方·制备·应用/张立珠,赵雷
主编. —北京:化学工业出版社,2010.10
(实用精细化学品丛书)
ISBN 978-7-122-09373-8

I. 水… II. ①张…②赵… III. 水处理剂
IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 165480 号

责任编辑:路金辉

文字编辑:刘莉珺

责任校对:宋 夏

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京云浩印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张15 字数275千字

2011年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

丛书序言

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,精细化学品已深入到科学研究、工农业生产和衣食住行的各个领域,引起了全社会的普遍关注。为了满足社会对精细化学品的需求,近年来,广大高等院校、科研院所和生产企业研发生产了适合各种需求的精细化学品,同时在加速精细化学品研发、生产和推广的同时,出版了大量有关精细化学品的书籍,但大都集中在一般性的概论、定义、分类、原理和配方手册方面,将典型配方、配方设计、制备工艺融为一体的精细化学品书籍相对较少,为此,在化学工业出版社路金辉编辑的提议下,本人组织哈尔滨工业大学、北京航空航天大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、齐齐哈尔大学、甘肃农业大学等高校的部分教授和博士,于2003年编写出版了《新型功能材料设计与制备工艺》、《催化剂设计与制备工艺》、《新型化学建材设计与制备工艺》、《化妆品配方设计与制备工艺》、《洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例》、《胶黏剂合成、配方设计与配方实例》、《涂料配方设计与制备工艺》、《食品添加剂制备与应用技术》、《饲料添加剂预混料配方设计与加工工艺》一套9册的《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》。其中多册再版,得到了广大读者的肯定。同时亦收到一些反馈意见。路金辉编辑结合反馈意见,建议我们本着科学、准确、实用和读者急需的原则重新编写本系列丛书。此与本人负责的大学化学与应用化学系列课程国家优秀教学团队之专业课程建设以及高校之“教学、科研、为社会服务”三大使命相吻合。经团队认真讨论,并与化学工业出版社路编辑沟通决定,以典型配方、制备方法、具体应用、最新进展为基本框架,围绕食品添加剂、陶瓷添加剂、电镀添加剂、水处理助剂、工业清洗剂、家用洗涤剂、印染助剂、建材助剂、涂料、化妆品、胶黏剂、功能新材料12个领域重新编写了这套精细化学品系列丛书。

本系列丛书的编写本着为教学、科研、开发、生产和为社会企业服务的原则,注重突出保证基本、考虑发展、面向未来、反映最新科研成果、突出时代特色之特点。以配方、制备工艺和具体应用为主线,适当介绍基本概念、制备方法和发展趋势,并将科学性、实用性、先进性和新颖性融为一体。内容以必须和够用为度,表述注重深入浅出、简明扼要、突出重点,便于多个层次的读者阅读、领会和掌握。为使丛书的编写能够统一思想、统一要求、统一风格,并减少不必要的重复,特成立丛书编审委员会。编审委员

会由丛书总编、各分册主编、主审和主要参编者组成。

本套丛书可作为广大精细化学品研发、生产人员的重要参考书和工具书，亦可作为本科和专科院校应用化学专业和化学工程与工艺专业（精细化工方向）学生的选修课教材和教学参考书。

考虑到丛书各册的篇幅和内容的均衡性，对内容较多的精细化学品门类，只介绍了最主要的配方品种和制备工艺。在编写过程中参考了许多图书、文献和其他相关资料，均作为参考文献列于各册之后，在此谨向参考文献的作者表示衷心的感谢。另外，虽然本丛书的编写大纲和章节内容分布均由编委会讨论决定，但其具体内容还主要靠各分册主编把关，读者若有疑问，请直接与各分册主编或相应内容的作者联系。

另外，为体现先进性，书中除部分传统配方和工艺外，大多为 2005 年后的配方与工艺。同时为严格执行我国著作权法，总主编一再强调禁止抄袭，标明来源，并对各分册内容的科学性、合理性、准确性以及体例和文字进行了审核，但由于丛书内容较多，无法一一核实来源，故本着文责自负的原则，特别指出，若出现版权问题，均由各分册主编负责。

尽管丛书编委会对编写大纲几经讨论，力求做到内容安排合理、配方数据可靠、图表体例规范、文字表述通顺，但限于编者水平，不足之处一定难免，恳请读者原谅。

强亮生

2010 年 9 月

前 言

水是生命之源，万物之本，是构成人类经济与社会发展的最基本条件。随着社会经济的发展及人类活动的加剧，导致水体环境不断恶化。水资源的开发和利用已成为世界范围普遍关注的问题，尤其是占世界总人口近 1/4 的中国，水资源非常匮乏，水体污染又相对严重。应运而生的是水处理技术的蓬勃发展，而水处理剂是实施水处理技术的重要材料。近年来水处理剂的发展已成为新材料领域中化工产品的一个重要分支，水处理剂的研究亦成为环境、化学、化工学科重要的研究方向，有的高校甚至将水处理剂单独做一门课程进行讲授，显见水处理剂之重要。

需要指出的是，目前市场上虽有一些水处理剂的图书，但大多集中在水处理剂的类型和作用，而且阐述的剂型相对陈旧。广大从事处理剂研究和生产开发的人员，迫切需求一本集水处理剂的配方组成、制备方法和实际应用于一体，而且融入新型水处理剂的图书，广大大中专和本科院校的学生也急需一本系统介绍水处理剂的教材和教学参考书。正是为了满足这种需求，我们编写了本书。

本书从实际应用角度出发，重点介绍了各种水处理剂的制备方法、配方组成和应用。不但对传统水处理剂的制备方法及应用进行系统介绍，而且增加了近年来出现的新型水处理剂。必须指出，一些新型水处理剂的制备方法、配方组成及实际工艺都是参考科技书籍或科技期刊给出的，因此，在进行工业生产及应用前必须严格按照小试、中试和工业生产程序进行验证和调整，不可机械照搬。全书共分 7 章。第 1 章水处理剂基本原理，主要介绍有关水处理剂的类别、作用原理和发展动态。第 2 章絮凝剂，主要介绍不同种类絮凝剂的制备方法、配方组成及应用。第 3 章阻垢剂，主要介绍不同种类阻垢剂的制备方法、配方组成及应用。第 4 章缓蚀剂，主要介绍不同种类缓蚀剂的制备方法、配方组成及应用。第 5 章杀菌除藻剂，主要介绍不同种类杀菌除藻剂的制备方法、配方组成及应用。第 6 章吸附剂，主要介绍不同种类吸附剂的制备方法、配方组成及应用。第 7 章清洗剂，主要介绍不同种类清洗剂的制备方法、配方组成及应用。

本书第 1 章、第 3 章和第 5 章由张立珠编写；第 2 章和第 6 章由赵雷编写；第 4 章和第 7 章由文爱花编写。全书由张立珠主编。

限于编者的水平和科研生产的经验有限，书中难免有些疏漏和欠妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2010 年 8 月

目 录

第 1 章 水处理剂概述

1

1.1 水处理剂相关概念	1
1.2 水处理剂的品种	1
1.2.1 絮凝剂	1
1.2.2 阻垢剂	7
1.2.3 缓蚀剂	11
1.2.4 吸附剂	18
1.2.5 杀生剂	31
1.2.6 清洗剂	33
1.3 水处理剂的研究现状及发展动态	36
1.3.1 水处理剂分子设计及结构与性能的相关性研究	37
1.3.2 新型合成水处理剂的开发状况	37
1.3.3 多功能水处理剂的研究状况	38
1.3.4 绿色水处理剂的研究状况	39
1.3.5 几种重要水处理剂的发展动向	39
参考文献	48

第 2 章 絮凝剂

51

2.1 引言	51
2.2 铝盐絮凝剂	51
2.2.1 硫酸铝絮凝剂	52
2.2.2 结晶氯化铝及其复合絮凝剂	55
2.3 铁盐絮凝剂	68
2.3.1 聚合硫酸铁絮凝剂	68
2.3.2 纳米聚合硫酸铁絮凝剂	69
2.3.3 聚合氯化硫酸铁絮凝剂	69
2.3.4 聚合硫酸铁/聚硅酸絮凝剂	70
2.3.5 聚二甲基二烯丙基氯化铵/聚合硫酸铁复合絮凝剂	71
2.3.6 氯化铁絮凝剂	71

2.3.7 聚硅酸氯化铁絮凝剂	72
2.3.8 复合型聚合氯化铁絮凝剂	73
2.4 有机絮凝剂	74
2.4.1 聚丙烯酰胺	74
2.4.2 聚丙烯酰胺改性絮凝剂	76
2.4.3 聚丙烯酰胺复合絮凝剂	76
2.4.4 聚丙烯酰胺絮凝剂变性处理	77
2.4.5 聚丙烯酰胺杂化絮凝剂	78
2.4.6 聚二甲基二烯丙基氯化铵	78
2.4.7 聚二甲基二烯丙基氯化铵与聚合硫酸铁复合絮凝剂	79
2.4.8 单宁	80
参考文献	83

第3章 阻垢剂

85

3.1 引言	85
3.2 天然聚合物阻垢剂	86
3.2.1 葡萄糖酸钠	86
3.2.2 单宁	87
3.2.3 膦酸改性淀粉	88
3.2.4 腐殖酸钠	88
3.3 无机含磷聚合物阻垢剂	89
3.3.1 三聚磷酸钠	89
3.3.2 六聚偏磷酸钠	90
3.4 膦酸盐和膦酸酯阻垢剂	91
3.4.1 膦酸盐阻垢剂	91
3.4.2 膦酸酯阻垢剂	94
3.4.3 膦酰基四元共聚物阻垢剂	95
3.5 有机水溶性聚合物阻垢剂	96
3.5.1 羧酸类均聚物阻垢剂	96
3.5.2 羧酸类共聚物阻垢剂	98
3.5.3 磺酸类聚合物阻垢剂	102
3.6 新型绿色环保型阻垢剂	105
3.6.1 聚天冬氨酸阻垢剂	105
3.6.2 聚环氧琥珀酸阻垢剂	109
3.6.3 改性聚环氧琥珀酸	111
3.6.4 环氧琥珀酸/环氧丙醇二元共聚物	111

参考文献	112
------------	-----

第 4 章 缓蚀剂	113
------------------	------------

4.1 引言	113
4.2 无机缓蚀剂	114
4.2.1 铬酸盐	114
4.2.2 亚硝酸钠	115
4.2.3 硝酸钠	116
4.2.4 四硼酸钠	116
4.2.5 磷酸盐	117
4.2.6 硅酸盐	118
4.2.7 钼酸盐	120
4.2.8 钨酸盐	121
4.2.9 锌盐	122
4.3 有机缓蚀剂	123
4.3.1 膦系缓蚀阻垢剂	123
4.3.2 有机胺类	128
4.3.3 芳香族唑类	131
4.3.4 羧酸盐类	133
4.3.5 天然高分子及其改性化合物	134
4.4 酸洗缓蚀剂	136
4.4.1 无机化合物	136
4.4.2 胺类	138
4.4.3 硫脲及其衍生物	140
4.4.4 吡啶及其衍生物	141
4.4.5 咪唑啉类	143
4.4.6 炔醇类	144
4.4.7 甲醛	145
4.4.8 明胶	146
参考文献	147

第 5 章 杀菌除藻剂	148
--------------------	------------

5.1 引言	148
5.2 氯系杀菌除藻剂	149
5.2.1 液氯	149
5.2.2 次氯酸盐	150

5.2.3 亚氯酸钠	153
5.2.4 二氧化氯	154
5.3 高锰酸钾	157
5.4 高铁酸钾	159
5.5 过氧化物	164
5.5.1 过氧化氢	164
5.5.2 过氧乙酸	165
参考文献	165

第6章 吸附剂 168

6.1 引言	168
6.2 碳吸附剂	168
6.2.1 活性炭	168
6.2.2 改性活性炭	175
6.2.3 碳分子筛	178
6.2.4 碳纳米管	179
6.3 天然矿物	182
6.3.1 硅藻土	182
6.3.2 膨润土	185
6.3.3 高岭土	196
6.4 沸石分子筛	198
6.5 活性氧化铝	199
6.6 吸附树脂	200
6.7 甲壳素类吸附剂	202
参考文献	204

第7章 清洗剂 208

7.1 引言	208
7.2 酸性清洗剂	208
7.2.1 无机酸	209
7.2.2 有机酸	213
7.3 碱性清洗剂	216
7.3.1 氢氧化钠	216
7.3.2 碳酸钠	217
7.3.3 磷酸钠及聚合磷酸盐	217
7.3.4 硅酸钠	218
7.4 螯合清洗剂	218
7.4.1 乙二胺四乙酸	218

7.4.2 次氨基三乙酸	219
7.5 聚合物清洗剂	219
7.6 清洗剂助剂	220
7.6.1 溴酸钾-铜垢清洗剂	220
7.6.2 氨-中和剂	220
7.6.3 二氯亚锡-还原剂	221
7.6.4 三氯乙烯-有机脱脂剂	221
7.6.5 消泡剂	222
7.6.6 湿润剂	223
参考文献	225

第 1 章 水处理剂概述

1. 1 水处理剂相关概念

在工业用水、生活用水、废水处理过程中，为了水质净化，控制腐蚀、结垢及微生物黏泥等而添加的化学药剂称为水处理剂。水处理技术在发展的初期和中期，添加的水处理剂一般都是简单的无机化合物，如石灰、二氧化碳、硫酸、氯气、磷酸盐等。这些无机化合物大都为工业原料，廉价而易得。然而，单纯使用无机化合物，水处理效果受到一定的限制，因此，在生产上逐步发展成为与某些天然的有机化合物复合使用来达到水质控制的目的。例如，单宁、淀粉、木质素等都是很早就使用的有机水处理化学品。

20 世纪 60 年代开始，由于工业的迅速发展，对水处理技术也提出了更高的要求，进一步促进了水处理技术的发展。为了有效地达到混凝、缓蚀、阻垢和杀菌的目的，更好地控制污水所造成的污染和危害，逐步发展和使用了新型的有机絮凝剂、有机缓蚀剂、有机阻垢剂和有机杀菌剂。总的趋势是越来越多的无机化合物逐步被有机化合物所取代，某些无机水处理化学品往往也只有和有机水处理化学品复合使用才有效。中国水处理药剂是在 20 世纪 70 年代引进大化肥装置后才引起重视和逐步发展起来的，此后也自行研制开发了一系列水处理剂。

1. 2 水处理剂的品种

目前，水处理剂的品种主要有絮凝剂、阻垢剂、缓蚀剂、吸附剂、杀菌灭藻剂、清洗剂等几大类。

1. 2. 1 絮凝剂

絮凝剂可定义为：凡是用来将水溶液中小的溶质、胶体或者悬浮物颗粒

变为絮状物沉淀的物质都叫做絮凝剂。

絮凝沉淀法是目前国内外普遍用来提高水质处理效率的一种既经济又简便的水质处理方法。也就是向水中加入絮凝剂，使水中的胶体和悬浮物颗粒絮凝成较大的絮凝体，以便于从水中分离出来，达到水质净化的目的。

(1) 絮凝剂分类

按照药剂使用化合物的类型絮凝剂可分为无机凝聚剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂三大类。

① 无机电解质凝聚剂 无机盐类主要是 Fe、Al、Ca、Mg 等的氯化物和硫酸化合物，如硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和硫酸铝钾，俗称明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ；硫酸铁 $[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_3]$ ；硫酸亚铁，俗称绿矾 $(\text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ ；硫酸镁 (MgSO_4) ；碳酸镁 (MgCO_3) ；氯化铁 (FeCl_3) ；氯化锌 (ZnCl_2) ；偏铝酸钠 (NaAlO_2) 等。

金属氢氧化物，如氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 、氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 和石灰 (CaO) 等。

无机酸、碱，包括硫酸 (H_2SO_4) 、盐酸 (HCl) 、氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、氢氧化钠 (NaOH) 等。这些酸、碱主要作为助凝剂使用，它们通过调节 pH 改变颗粒的带电状态而促进颗粒聚集沉降。

固体粉末，包括高岭土、蒙脱土、炭黑及褐煤等。这类矿物大多具有巨大的比表面积和较强的吸附能力，通过吸附作用将胶体颗粒除去。

聚合无机盐，主要包括聚合铝和聚合铁，是非常有效的凝聚剂。可细分为：碱式氯化铝，又名聚合氯化铝 (PAC) $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$ ；碱式硫酸铝，又名聚合硫酸铝 (PAS) $[\text{Al}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ ；碱式氯化铁 (PFC) $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$ ；碱式硫酸铁，又名聚合硫酸铁 (PFS) $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ ；碱式硅酸硫酸铝 (PASS) 等，分子式中的 m 代表聚合度。

② 有机絮凝剂 天然高分子絮凝剂主要有淀粉、壳聚糖、单宁、纤维素等。天然高分子还可以经过各种化学改性以适应不同的需要，如淀粉可以改性为糊精、苛化淀粉、含酸盐- $\text{CH}_2\text{OPO}(\text{CH})_2$ 和含氨基- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的淀粉等。一般来说天然高分子絮凝剂价格低廉，但分子量较低且不稳定，用量大，絮凝效果不佳，且排放时可能产生 BOD 等问题。所以，除某些特殊场合，如考虑到毒性不能采用合成絮凝剂而使用天然的高分子絮凝剂外，大多数工业应用中都使用人工合成的高分子絮凝剂。其中使用最为广泛的是相对分子质量为 300 万以上的聚丙烯酰胺及其衍生物。

(2) 絮凝作用的基本理论

絮凝是水处理工艺中常用的技术之一，其主要目的是破坏水中胶体的稳定性，使其沉降，是天然有机物去除的主要步骤。絮凝的理论也是围绕

着胶体的解稳展开的，不同的化学絮凝剂以不同的方式进行胶体的解稳。有些物质具有凝聚剂的功能或助凝剂的功能；还有一些絮凝剂能通过一种以上的方式解稳胶体。在天然水中存在的无机盐离子或者在水处理中加入的絮凝剂可以通过数种方式影响微粒的稳定性。一是提供反离子而达到压缩双电层厚度并降低 ζ 电位的作用；二是溶解产生的各种离子与微粒表面发生专属化学作用而达到电荷中和作用；三是由水解金属盐类生成的沉淀物发挥卷扫网捕作用使微粒转入沉淀；四是有机絮凝剂对胶体的吸附架桥作用。

① 压缩双电层厚度，降低 ζ 电位 在分散系中加入盐类电解质，将使扩散层中的反离子浓度增大，同时一部分反离子会被挤入 Stern 层，双电层电位由此会较迅速地降落，从而引起 ζ 电位下降和扩散层厚度被压缩。这种情况可由图 1-1 说明。

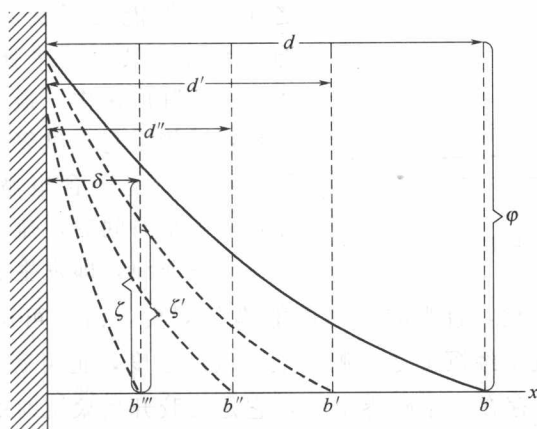


图 1-1 电解质对双电层的影响

带电粒子周围的电位由 Gouy-Chapman 提出，对于扩散层电位 φ_d 较低的情形，可以近似得到公式(1-1)。

$$\kappa = 3.29 \times 10^9 (\sum c_i Z_i^2)^{1/2} \quad (1-1)$$

式中， κ 为德拜-尤格尔长度的倒数， m^{-1} ， c_i 和 Z_i 分别为 i 离子的摩尔浓度和电荷数。 κ^{-1} 是一个特征长度，由式(1-1)可以看到，它的大小影响着电位随距离下降的快慢，因而被称为扩散层厚度。由于它可有效地控制带电粒子间静电力的作用范围，所以是一个极其重要的量。 κ 随离子浓度和电荷数增加而增大。因此，在溶胶中加入无机盐可起到压缩扩散层厚度并同时降低 ζ 电位的作用。由于扩散层厚度的减小，静电排斥作用的范围随之减小，微粒在碰撞时可以更加接近。又因为范德华力作用为近距离作用力，在短距离处它将变得很大，因而排斥势能显得相对较小，引起综合位能曲线上的势垒左移并降低高度。如此当势能降低到一定程度时，胶体将失去其稳定性。

而发生絮凝。

实际上,胶体从稳定到絮凝的转变常发生在一个相当窄的电解质浓度范围内。对于一定的盐类可以确定出一个临界絮凝浓度 c_f , 称为聚沉值。所谓聚沉值是引起溶胶明显聚沉所需电解质的最小浓度。由 DLVO 理论可证明离子的聚沉值与其电荷的六次方成反比。如式(1-2) 所示:

$$M = \frac{c\epsilon^3 (K_B T)^5 \gamma_0^4}{A^2 Z^6} \quad (1-2)$$

式中, M 为聚沉值, Z 为电解质所带的电荷。如果以聚沉值的倒数表示聚沉能力并记为 M_e , 则有:

$$M_e^+ : M_e^{2+} : M_e^{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6$$

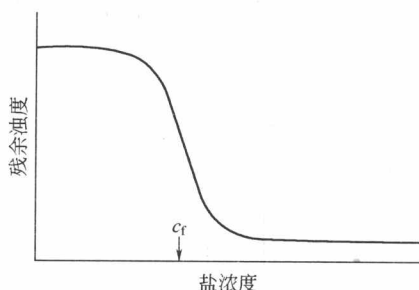


图 1-2 c_f 的确定

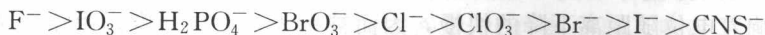
此即叔采-哈迪实验规则, 可见离子的电荷对其聚沉能力影响之大。除了电荷之外, 聚沉能力还受其他许多因素的影响, 因而这只是一个比较粗略的近似规律。在实际应用中, 最简单的方法是准备一系列试管, 每支试管中含有相同浓度的胶体粒子, 但所含电解质的浓度依次增加, 在一定时间后, 盐浓度大于 c_f 的试管中将出现浑浊, 即发生了絮凝, 小于 c_f 的

试管中则无变化, 直观的目测即能满足需要, 由此可确定 c_f 的值。还有一种办法, 就是经沉淀之后测定上清液的浊度, 也可确定 c_f 。对应于临界聚沉浓度 c_f , 存在一个临界电位, 它是溶胶开始聚沉时的 ζ 电位。如图1-2 所示。

同价数的反离子, 其聚沉值虽然接近, 但仍有一定的差异, 其中一价离子的差异最为明显。若将一价离子的聚沉能力依次排序, 对于正离子, 大致为:



对于负离子是:



同价离子的聚沉能力的这种次序称为感胶离子序。从表 1-1 可以看出, 它和离子水化半径由小到大的次序大致相同。因此, 同价离子聚沉能力的差异可能是水化后离子体积的差异引起的。水化层的存在削弱了静电引力, 水化半径越大, 离子越不易被微粒吸附, 或者说越不易进入微粒的双电层, 聚沉能力就越弱。对于高价离子, 价数的影响是主要的, 离子大小的影响就不那么明显了。

表 1-1 离子半径对其聚沉值的影响 (负电 AgI 溶胶)

电解质	聚沉值 (mmol/L)	离子半径/Å		电解质	聚沉值 (mmol/L)	离子半径/Å	
		水化后	水化前			水化后	水化前
LiNO ₃	165	2.31	0.78	Zn(NO ₃) ₂	2.5	3.26	0.83
NaNO ₃	140	1.76	1.00	Ca(NO ₃) ₂	2.4	3.0	1.05
KNO ₃	135	1.19	1.33	Sr(NO ₃) ₂	2.38	3.0	1.20
RbNO ₃	126	1.13	1.48	Ba(NO ₃) ₂	2.26	2.78	1.38
Mg(NO ₃) ₂	2.6	3.32	0.75				

注: 1. 水化半径由极限电导及 Stokes 定律算出, 绝对值可能有较大出入, 但相对次序是正确的。

2. $1\text{Å}=0.1\text{nm}$ 。

感胶离子序是对无机小离子而言的, 至于大的有机离子, 因其与粒子间有很强的范德华力吸引, 易被吸附, 所以与同价小离子相比, 其聚沉能力要大得多。以表 1-1 中负的 AgI 溶胶为例, $\text{Cl}_2\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 的聚沉值约为 0.01mol/L , 远小于同价的 K^+ (135mol/L)、 Na^+ (140mol/L) 等小离子。

如上所述, 电解质如仅能以压缩双电层厚度并降低 ζ 电位的方式而使溶胶脱稳聚沉, 这种电解质习惯上被称为惰性电解质, 或者说惰性电解质仅能以静电作用使胶体脱稳。除此之外, 还有一类离子与微粒间可发生所谓专属作用而使之脱稳。

② 专属作用 所谓专属作用是指非静电性质的作用, 如疏液结合、氢键、表面络合甚至范德华力等。在加入过量电解质时, 常常发生表面电荷变号的现象, 这是专属作用最明显的证据。很明显, 在专属作用发生的初期, 静电吸引起了促进作用, 但是当表面电荷变号后, 反离子的进一步吸附是在克服静电排斥下发生的, 这证明存在着某种更强的专属作用。

专属作用对胶体稳定性的影响实际是通过对表面电荷的影响而发生的。当足够数量的反离子由于专属作用而吸附在表面上时, 可以使粒子电荷减少到某个临界值, 引起 ζ 电位降低, 这时静电斥力不再足以阻止粒子间的接触, 于是发生絮凝。反离子的进一步吸附不但会使粒子表面电荷变号, 并有可能使表面电位变得足够高, 以致引起胶体的重新稳定。由专属吸附引起絮凝所需要的反离子在溶液中的浓度也称为临界絮凝浓度, 记作 c_{fc} , 以区别于 c_f 。由专属吸附引起胶体重新稳定所需反离子的浓度称为临界稳定浓度, 记作 c_{sc} , 再进一步加入电解质, 又可观察到絮凝的发生, 这是由于离子强度的增大而引起双电层的压缩所致, 此时所需电解质的浓度即是临界絮凝浓度 c_f , 如惰性电解质情形一样, 如此可发生一系列絮凝现象, 如图 1-3 所示。

由专属作用引起絮凝的一个重要特点是 c_{fc} 和 c_{sc} 依赖于粒子的浓度, 准确地讲是依赖于粒子的总表面积。反离子如对表面有很高的亲和性时,

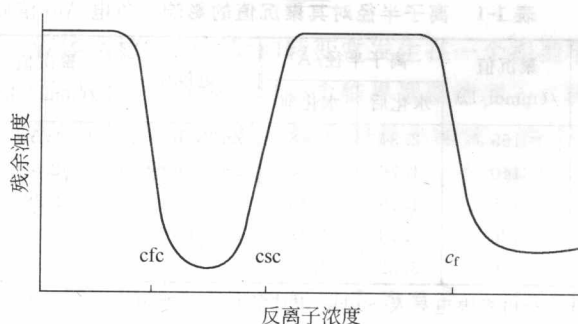


图 1-3 专属作用对胶体稳定性的影响

c_{fc} 正比于溶胶的浓度，Stumm 和 Omelia 曾应用化学剂量关系描述 c_{fc} 与溶液浓度间的这一线性关系。当反离子在表面吸附较弱时，反离子必须在溶液中的达到一定的浓度，即所谓临界吸附密度，在此临界吸附密度以上时，被吸附离子的数目依赖于粒子的浓度，因此 c_{fc} 与粒子浓度间不存在任何简单关系，只有当粒子浓度很高时才存在正比关系。与此相反，对于上面提及的由惰性电解质引起的絮凝，临近絮凝浓度与溶胶的浓度无关。

由专属作用引起絮凝的实际例子很多，一些简单金属离子如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等可在多种表面上发生专属吸附引起絮凝。如 Ca^{2+} 能够以非常低的浓度使二氧化锰溶胶聚沉。其 c_{fc} 比它作为惰性电解质而起作用时的 c_f 要低 10 倍，其专属吸附的本质可由 c_{fc} 和粒子浓度之间的化学计量关系证实。再如 Ba^{2+} 可引起赤铁矿 (Fe_2O_3) 溶胶的电荷变号及重新稳定发生。

③ 卷扫（网捕）絮凝 在水处理中投加水解金属盐（如硫酸铝或三氯化铁）类絮凝剂进行絮凝时，若投量很大，则可能产生大量的水解沉淀物，在这些沉淀物迅速沉淀的过程中，水中的胶粒会被这些沉淀物所卷扫（或网捕）而发生共沉降，这种絮凝作用称为卷扫絮凝。要使卷扫絮凝能够发生，除了要有较高的电解质投量外，尚需较高的 pH 值和碱度。在发生卷扫絮凝时，若胶体粒子的浓度小，则需要投加较多的水解金属盐类，若胶体粒子的浓度较大，则需要较少的水解金属盐类。

④ 吸附架桥 在分子物质浓度较低时，吸附在微粒表面上的高分子长链可能同时吸附在另一个微粒的表面上，通过架桥方式将两个或更多的微粒连接在一起，从而导致絮凝，这就是发生高分子絮凝作用的架桥机理。架桥的必要条件是微粒上存在空白表面，倘若溶液中的高分子物质浓度很大，微粒表面已完全被所吸附的高分子所覆盖，则微粒就不会通过架桥而絮凝，此时高分子物质起的是保护作用。如图 1-4 所示。

由架桥机理知道，高分子絮凝剂的分子要能同时吸附在两个微粒上，才能产生架桥作用，因此作为絮凝剂的高分子多是均聚物。它们的分子量和分子上的电荷密度对其作用有重要影响。